

com. US 6,130,181

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 982 070 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
01.03.2000 Patentblatt 2000/09

(51) Int. Cl.⁷: B01J 23/36, B01J 37/02,
C08G 61/08

(21) Anmeldenummer: 99115168.9

(22) Anmeldetag: 13.08.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 17.08.1998 DE 19837203 ✓

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Schwab, Peter, Dr.
67098 Bad Dürkheim (DE)

- Breitscheidel, Boris, Dr.
67117 Limburgerhof (DE)
- Schulz, Ralf, Dr.
67346 Speyer (DE)
- Schulz, Michael, Dr.
67067 Ludwigshafen (DE)
- Müller, Ulrich, Dr.
67435 Neustadt (DE)

(74) Vertreter:
Isenbruck, Günter, Dr. et al
Patent- und Rechtsanwälte,
Bardehle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-
Isenbruck
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)

(54) **Rhenium-enthaltender Metathesekatalysator, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung**

(57) Der Katalysator enthält Re_2O_7 auf einem anorganischen Träger, wobei die Re_2O_7 -Komponente in Form von Re_2O_7 -Partikeln mit einem Durchmesser < 1 nm auf dem Träger vorliegt, die Rheniumoberfläche, bestimmt mittels N_2O -Puls-Chemisorption, mindestens $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt und die Re_2O_7 -Komponente über den Träger in Form einer äußeren Schale mit einer Dicke von maximal 1,5 nm verteilt ist.

EP 0 982 070 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Re_2O_7 -Metathesekatalysatoren, Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatoren sowie deren Einsatz in Metathesereaktionen von Olefinen.

[0002] Für die Katalyse von Metathesereaktionen können sowohl homogene als auch heterogene Katalysatoren eingesetzt werden. Bei technischen Metatheseverfahren werden bevorzugt heterogene Katalysatoren eingesetzt, insbesondere Re_2O_7 -haltige Trägerkatalysatoren. In der Patentliteratur sind eine Reihe von Re_2O_7 -haltigen Trägerkatalysatoren sowie Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben. So wird beispielsweise in GB-A- 1 105 564 die Herstellung Re_2O_7 -haltiger Trägerkatalysatoren mittels Verdampfen von Re_2O_7 in einem Inertgasstrom bei Temperaturen zwischen 150°C und 700°C und anschließendem Abscheiden des Re_2O_7 aus dem Inertgasstrom auf einen Träger beschrieben.

[0003] In US 4,795,734 werden Re_2O_7 -haltige Trägerkatalysatoren beschrieben, die durch Porentränkung eines aluminiumoxidhaltigen Trägers mit einer Lösung einer Rheniumkomponente hergestellt werden, wobei der imprägnierte Träger nach der Zugabe der rheniumhaltigen Tränklösung für einen Zeitraum von mindestens 10 h bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C unter Bedingungen, bei denen das Lösungsmittel nicht verdampft, stehengelassen wird. Wird der imprägnierte Träger bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur stehengelassen, so wird die Imprägnierung durchgeführt, indem der Träger und die Tränklösung bereits vor der Imprägnierung auf die entsprechende Temperatur erwärmt werden und diese Temperatur während der Imprägnierung gehalten wird. Nach dem Imprägnieren und Stehenlassen wird der getränkte Träger bei Temperaturen von 85°C bis 250°C getrocknet und durch Erhitzen auf Temperaturen von 400°C bis 1000°C aktiviert.

[0004] Die Nachteile der in der Patentliteratur beschriebenen Re_2O_7 -haltigen Trägerkatalysatoren bezüglich des Einsatzes bei Metathesereaktionen liegen darin, daß diese Katalysatoren für eine wirtschaftliche Durchführung der Verfahren zu geringe katalytische Aktivitäten und Selektivitäten und vor allem zu kurze Zyklus- und Standzeiten besitzen.

[0005] Hohe katalytische Aktivitäten und Selektivitäten sowie insbesondere lange Zyklus- und Standzeiten werden mit Trägerkatalysatoren erfahrungsgemäß dann erzielt, wenn die Aktivkomponente eines Trägerkatalysators, im vorliegenden Fall Re_2O_7 , in möglichst hochdisperser Form auf dem Träger vorliegt, d. h. die Re_2O_7 -Partikel müssen möglichst klein und die Rheniumoberfläche muß möglichst groß sein, und wenn die Aktivkomponente in Form einer möglichst dünnen äußeren Schale über den Träger verteilt ist. Es bestand somit die Aufgabe, Re_2O_7 -haltige Trägerkatalysatoren zu finden, bei denen die Re_2O_7 -Komponente hochdispers in Form einer äußeren Schale über den Träger verteilt ist, und die dementsprechend hohe katalytische Aktivitäten und Selektivitäten sowie insbesondere lange Zyklus- und Standzeiten aufweisen.

[0006] Es wurde gefunden, daß mittels spezieller Präparationsverfahren Re_2O_7 -haltige Trägerkatalysatoren hergestellt werden können, bei denen die Re_2O_7 -Komponente in Form von Re_2O_7 -Partikeln mit einem Durchmesser $< 1 \text{ nm}$ auf dem anorganischen Träger vorliegt, die Rheniumoberfläche, bestimmt mittels N_2O -Puls-Chemisorption, mindestens $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt und die Re_2O_7 -Komponente über den Träger in Form einer äußeren Schale mit einer Dicke von maximal $1,5 \text{ nm}$ verteilt ist.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist darüber hinaus der Einsatz der so hergestellten Katalysatoren für Metathesereaktionen von Olefinen, insbesondere zur Umwandlung von C_4 - und C_5 -Schnitten, beispielsweise aus Steamcrackern, in wirtschaftlich interessante Produkte, wie beispielsweise zur Gewinnung von Propylen aus C_4 -Olefinen.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist insbesondere der Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatoren für die Herstellung von Propen durch Metathese von C_4 -Olefinen, wie sie z.B. in DE-A-196 40 026, DE-A-197 40 895 und DE-A-197 46 040 beschrieben ist.

[0009] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten Re_2O_7 als Aktivkomponente, das in hochdisperser Form auf einen Träger aufgebracht ist. Als Träger eignen sich beispielsweise Aktivkohlen, Siliciumcarbid, Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Zinkoxid, Magnesiumoxid oder deren Gemische, bevorzugt Aluminiumoxide, ganz besonders bevorzugt $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Träger können beispielsweise in Form von Tabletten, Extrudaten oder Granulat mit Durchmessern von beispielsweise 3 mm bis 5 mm vorliegen. Der Gehalt an Re_2O_7 in den erfindungsgemäßen Katalysatoren liegt bei 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 9 bis 11 Gew.-%.

[0010] Die erfindungsgemäßen Re_2O_7 -haltigen Trägerkatalysatoren zeichnen sich vor allem dadurch aus, daß die Re_2O_7 -Komponente in Form von Re_2O_7 -Partikeln mit einem Durchmesser kleiner als 1 nm , bevorzugt kleiner als $0,7 \text{ nm}$, auf dem Träger vorliegt, daß die Rheniumoberfläche - bestimmt mittels N_2O -Puls-Chemisorption - mindestens $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt mindestens $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt, und daß die Re_2O_7 -Komponente über den Träger in Form einer äußeren Schale mit einer Dicke von maximal $1,5 \text{ nm}$, bevorzugt maximal $1,0 \text{ nm}$, verteilt ist.

[0011] Die Größe der Re_2O_7 -Partikeln wird mittels Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt.

[0012] Die Rheniumoberfläche der erfindungsgemäßen Katalysatoren wird bestimmt mit Hilfe der N_2O -Puls-Chemisorption. Die Methode ist im folgenden näher erläutert:

Gerät:

[0013] PulseChemSorb 2705 der Firma Micromeritics.

5 Probenvorbehandlung:

[0014] Etwa 1,1 g Katalysator werden in einen Quarz-U-Rohrreaktor mit verbreitertem Probenteil (d_a entspricht 11 mm) gegeben. Die Probe wird im Strom von 5% H_2/Ar (30 ml/min) mit einer Aufheizrate von 80 K/min von Raumtemperatur bis 400°C aufgeheizt. Es folgt eine einstündige Reduktion mit Wasserstoff 5.0(30 ml/min) bei 400°C. Die Probe wird danach 30 min in einem He-Strom mit 30 ml/min bei 400°C eluiert und unter diesem Gas auf 70°C abgekühlt.

Durchführung der Messung

[0015] Zur Messung der relativen N_2O -Chemisorption werden mittels einer Dosierschleife (Volumen: 1000 μl) N_2O -Pulse in einen Heliumstrom von 30 ml/min dosiert und bei 70°C durch die Probe geleitet. Es wird solange gepulst, bis vier gleiche Pulse (jeweils gleiche N_2O -Menge) hintereinander detektiert werden. Die Analyse der verbrauchten Menge an N_2O beziehungsweise des entstandenen N_2 erfolgt an einer dem Reaktor nachgeschalteten 0,5 m langen chromatographischen Trennsäule mit Porapak-N[®], welche mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors aufgezeichnet wird.

20 Auswertung der Messung:

[0016]

1. Aus der Konstanz von vier Pulsen mit dem jeweiligen Flächeninhalt PF^i wird ein Mittelwert der Pulsfläche (MPE) in willkürlichen Einheiten [w.F.] ermittelt. Bei insgesamt n Pulsen also

$$(1) \quad MPF = \sum_{i=n-3}^n PF^i / 4$$

Aus diesem Wert MPF können mit Hilfe des Referenzvolumens RV die Pulsflächen in μl umgerechnet werden.

$$x MPF [\text{w.E.}] = y RV [\mu l] \quad (2)$$

2.1. Die Menge an adsorbiertem Gas AdG wird aus dem Flächeninhalt der n Einzelpulse PF^i wie folgt berechnet:
2.

$$(3) \quad AdG [\text{w.E.}] = n * MPF - \sum_{i=1}^n PF^i = (n - 4) * MPF - \sum_{i=1}^{n-4} PF^i$$

3. Mit Hilfe von (2) wird die Menge an adsorbiertem Gas AdG in μl berechnet.

4. Die adsorbierte Gasmenge AdG [μl] wird auf Standardbedingungen AdG^s [μl] umgerechnet.

$$AdG^s = AdG * \frac{273 * p^m}{760 * T^m} \quad (4)$$

p^m : Druck [Torr]; T^m : Adsorptionstemperatur [K]

p^m und T^m werden vor der Messung als Parameter eingegeben.

5. Aus AdG^s wird durch die Normierung auf das Probengewicht G die erste Meßgröße, die spezifische adsorbierte Gasmenge V_m [cm^3/g] berechnet.

$$(5) \quad V_m[\text{cm}^3/\text{g}] = \frac{AdG^s[\mu\text{l}]}{1000 \cdot G[\text{g}]}$$

6. Berechnung von V_m in $[\mu\text{mol/g}]$

$$V_m[\mu\text{mol/g}] = 44,940 \cdot V_m[\text{cm}^3/\text{g}] \text{ für } \text{N}_2\text{O als Adsorptiv} \quad (6)$$

7. Berechnung der spezifischen Rheniumoberfläche $S^m[\text{m}^2/\text{g}^{\text{Kat}}]$

$$(7) \quad S^m[\text{m}^2/\text{g}^{\text{Kat}}] = \frac{V_m[\mu\text{mol/l}] \cdot S \cdot N_L \cdot 10^{-6}}{K}$$

S : Stöchiometriefaktor (angenommen $\text{Re} = 2$)

K : Anzahl der Metallatome pro m^2 (für $\text{Re} = 1,54 \times 10^{19} \text{m}^2$)

N_L : Avogadrozahl ($6,022052 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$)

[0017] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren erfolgt mit Hilfe zweier spezieller Präparationsverfahren:

Verfahren A:

[0018] Bei Verfahren A werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren hergestellt durch Porentränkung mit einer rheniumhaltigen Lösung, wobei die Tränklösung vor der Tränkung auf eine Temperatur von 40°C bis 80°C , bevorzugt 50°C bis 70°C , erwärmt wird. Wichtig hinsichtlich der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist, daß ausschließlich die Tränklösung auf Temperaturen von 40°C bis 80°C erwärmt wird, während der Träger bei Raumtemperatur gehalten wird. Nach der Aufbringung der Tränklösung auf den Träger läßt man die Tränklösung noch 1 bis 30 Minuten, bevorzugt 5 bis 20 Minuten, auf den Träger einwirken, bevor das Lösungsmittel mittels Trocknung entfernt wird. Die Trocknung wird bei Temperaturen von 80°C bis 170°C , bevorzugt 100 bis 150°C über einen Zeitraum von 1 bis 48 h, bevorzugt 12 bis 24 h durchgeführt. Die Trocknung kann ruhend oder bewegt erfolgen.

[0019] Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser verwendet. Als Rhenium-Precursor für diese Präparationsvariante eignen sich beispielsweise Ammoniumpererrhenat, Alkaliperrhenate, wässrige Perrheniumsäurelösung und Rhenium(VII)oxid, bevorzugt Ammoniumpererrhenat.

Verfahren B:

[0020] Bei Verfahren B wird der Träger in einer drehbaren Tränktrommel vorgelegt, die mit 2 bis 100 Umdrehungen pro Minute, bevorzugt 5 bis 20 Umdrehungen pro Minute, gedreht wird. Der bewegte Träger wird mit einer rheniumhaltigen Lösung besprüht, wobei die Lösungsmenge dem Porenvolumen des vorgelegten Trägers entspricht und die Lösungsmenge innerhalb von 1 bis 120 Minuten, bevorzugt 5 bis 60 Minuten, besonders bevorzugt 10 bis 30 Minuten, aufgesprüht wird. Nach der Aufbringung der Tränklösung auf den Träger läßt man die Tränklösung noch 1 bis maximal 30 Minuten, bevorzugt 5 bis 20 Minuten, auf den bewegten Träger einwirken, bevor das Lösungsmittel mittels Trocknung entfernt wird. Die Trocknung wird bei Temperaturen von 80°C bis 170°C , bevorzugt 100 bis 150°C über einen Zeitraum von 1 bis 48 h bevorzugt 12 bis 24 h durchgeführt. Die Trocknung kann ruhend oder bewegt erfolgen.

[0021] Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser verwendet. Als Rhenium-Precursor für diese Präparationsvariante eignen sich beispielsweise Ammoniumpererrhenat, Alkaliperrhenate, wässrige Perrheniumsäurelösung und Rhenium(VII)oxid, bevorzugt wässrige Perrheniumsäurelösung.

[0022] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden vor Gebrauch in situ aktiviert durch Kalzinierung bei Temperaturen von 400 bis 700°C , bevorzugt 500 bis 600°C .

[0023] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnen sich gegenüber den literaturbekannten Re_2O_7 -haltigen Trägerkatalysatoren bei Metathesereaktionen durch hohe katalytische Aktivitäten und Selektivitäten aus. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnen sich vor allem durch Zykluszeiten von mindestens 10 Tagen aus (unter einem Zyklus wird hier die Zeitspanne verstanden, in der die katalytische Aktivität des Katalysators auf die Hälfte der Anfangsaktivität des Katalysators zu Beginn des Zyklus abgefallen ist) und dadurch, daß nach der Beendigung eines Zyklus die katalytische Aktivität durch Kalzinierung des gebrauchten Katalysators bei Temperaturen von 400-600°C im Luftstrom und Abkühlen unter Inertgas vollständig, mindestens jedoch auf ein Niveau von 99 % bezüglich der Anfangsaktivität des Frischkatalysators wiederhergestellt werden kann. Darüber hinaus lassen sich die erfindungsgemäßen Katalysatoren mindestens vierzigmal regenerieren, so daß sehr hohe Standzeiten von mindestens einem Jahr (Standzeit: Zykluszeit x Anzahl der Zyklen) resultieren, die eine wirtschaftliche Durchführung von Metatheseverfahren erst ermöglichen.

[0024] Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Herstellung Katalysator A:

[0025] 150 g eines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers in Form von 4 mm-Extrudaten mit einer Oberfläche von 228 m^2/g und einer Porosität von 0,66 cm^3/g werden mit einer wässrigen Ammoniumperhenatlösung, die durch Auflösen von 18,5 g Ammoniumperhenat in 99 ml Wasser hergestellt und auf 60°C erwärmt wurde, getränkt. Nach der Aufbringung der Tränklösung auf den Träger läßt man die Tränklösung noch 15 Minuten auf den Träger einwirken. Anschließend wird der getränkte Träger sofort 16 h bei 120°C getrocknet. Der so erhaltene Katalysator enthält 10 Gew.-% Re_2O_7 . Die Größe der Re_2O_7 -Partikel auf der Trägeroberfläche, die Rheniumoberfläche und die Verteilung der Re_2O_7 -Komponente über den Träger sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Herstellung Katalysator B:

[0026] 150 g eines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers in Form von 4 mm-Extrudaten mit einer Oberfläche von 228 m^2/g und einer Porosität von 0,66 cm^3/g werden in einer Tränktrommel vorgelegt, die mit einer Geschwindigkeit von 8 Umdrehungen pro Minute gedreht wird. Auf den bewegten Träger wird innerhalb von 25 Minuten 99 ml einer wässrigen Perrheniumsäurelösung aufgesprüht. Anschließend läßt man die Tränklösung noch 5 Minuten auf den bewegten Träger einwirken. Der getränkte Träger wird dann sofort 16 h bei 120°C getrocknet. Der so erhaltene Katalysator enthält 10 Gew.-% Re_2O_7 . Die Größe der Re_2O_7 -Partikel auf der Trägeroberfläche, die Rheniumoberfläche und die Verteilung der Re_2O_7 -Komponente über den Träger sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Herstellung Katalysator C (Vergleichskatalysator):

[0027] Aus US 4 795 734 wurde der Katalysator aus Beispiel 4 (Spalte 4, Zeilen 43 - 60) nachgestellt. Allerdings wurde die Präparation wegen der Vergleichbarkeit mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren A und B ohne die Aktivierung bei 550 °C über 3 h und das Spülen mit Stickstoff (Zeilen 56 - 60) durchgeführt. Die Größe der Re_2O_7 -Partikel auf der Trägeroberfläche, die Rheniumoberfläche und die Verteilung der Re_2O_7 -Komponente über den Träger sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Katalysator	Re-Oberfläche m^2/g	Re_2O_7 -Partikel-größen nm	Re-Verteilung über den Träger
Katalysator A	0,63	0,5	1,5 mm dicke äußere Schale
Katalysator B	0,56	0,6	1,0 mm dicke äußere Schale
Katalysator C (Vergleichskatalysator)	0,29	1,1	homogen

Beispiel 1a: Metathese eines n-Buten-Gemisches an Katalysator A

[0028] Raffinat II (40 % 1-Buten, 45 % cis/trans-2-Buten) wurde bei einer Reaktionstemperatur von 60°C, einem Druck von 10 bar und einer Katalysatorbelastung von 1000 $\text{g}/\text{l} \cdot \text{h}$ kontinuierlich über einen mit Katalysator A bestückten Rohrreaktor geleitet. Der Katalysator wurde vor Gebrauch in situ durch Kalzinierung bei einer Temperatur von 550 °C aktiviert. Der Reaktionsaustrag wurde gaschromatographisch online untersucht. Der Umsatz bezüglich 1-Buten lag anfangs bei 80% und fiel innerhalb von 15 Tagen auf 40%, d.h. die Zykluszeit betrug 15 Tage. Die Propen-Selektivität

lag über die gesamte Zyklusdauer bei 90%. Der Katalysator wurde nach Beendigung des Zyklus durch Kalzinierung im Luftstrom bei 550°C und anschließendes Abkühlen unter Argon regeneriert. Zu Beginn des zweiten Zyklus lag der Umsatz bezüglich 1-Buten wieder bei 80 %, d.h. das Aktivitätsniveau des Frischkatalysators zu Beginn des ersten Zyklus wurde zu 100% wieder erreicht; die Propen-Selektivität lag auch über den gesamten zweiten Zyklus bei 90%.
 5 Insgesamt konnte der Katalysator A fünfzigmal regeneriert werden, bevor die Anfangsaktivität das Niveau von mindestens 99 % der Anfangsaktivität des Frischkatalysators nicht mehr erreichte: d.h. die Standzeit betrug $50 \times 15 = 750$ Tage.

Beispiel 1b: Ethenolyse von 2-Penten an Katalysator A

10 [0029] 2-Penten wurde bei einer Temperatur von 40°C und einem Druck von 40 bar unter Zudosierung von Ethen im Molverhältnis C5/C2 von 1:1 bei einer Katalysatorbelastung von 1000 g/l x h kontinuierlich über einen mit Katalysator A bestückten Rohrreaktor geleitet. Der Katalysator wurde vor Gebrauch in situ durch Kalzinierung bei einer Temperatur von 550 °C aktiviert. Der Reaktorausstrag wurde gaschromatographisch online untersucht. Der Umsatz bezüglich des
 15 2-Penten lag anfangs bei 86 % und fiel innerhalb von 14 Tagen auf 43 %, d.h. die Zykluszeit betrug 14 Tage. Die Propen-Selektivität lag über die gesamte Zyklusdauer bei 98 %. Der Katalysator wurde nach Beendigung des Zyklus durch Kalzinierung im Luftstrom bei 550°C und anschließendes Abkühlen unter Argon regeneriert. Zu Beginn des zweiten Zyklus lag der Umsatz bezüglich des 2-Penten wieder bei 86 %, d.h. das Aktivitätsniveau des Frischkatalysators zu Beginn des ersten Zyklus wurde zu 100% wieder erreicht; die Propen-Selektivität lag auch über den gesamten zweiten
 20 Zyklus bei 98 %. Insgesamt konnte der Katalysator A siebenundvierzigmal regeneriert werden, bevor die Anfangsaktivität das Niveau von mindestens 99 % der Anfangsaktivität des Frischkatalysators nicht mehr erreichte; d.h. die Standzeit betrug $47 \times 15 = 705$ Tage.

Beispiel 2a: Metathese eines n-Buten-Gemisches an Katalysator B

25 [0030] Raffinat II (40 % 1-Buten, 45 % cis/trans-2-Buten) wurde bei einer Reaktionstemperatur von 60°C, einem Druck von 10 bar und einer Katalysatorbelastung von 1000 g/l*h kontinuierlich über einen mit Katalysator B bestückten Rohrreaktor geleitet. Der Katalysator wurde vor Gebrauch in situ durch Kalzinierung bei einer Temperatur von 550 °C aktiviert. Der Reaktionsausstrag wurde gaschromatographisch online untersucht. Der Umsatz bezüglich 1-Buten lag
 30 anfangs bei 80 % und fiel innerhalb von 15 Tagen auf 40 %, d.h. die Zykluszeit betrug 15 Tage. Die Propen-Selektivität lag über die gesamte Zyklusdauer bei 90 %. Der Katalysator wurde nach Beendigung des Zyklus durch Kalzinierung im Luftstrom bei 550°C und anschließendes Abkühlen unter Argon regeneriert. Zu Beginn des zweiten Zyklus lag der Umsatz bezüglich 1-Buten wieder bei 80 %, d.h. das Aktivitätsniveau des Frischkatalysators zu Beginn des ersten Zyklus wurde zu 100% wieder erreicht; die Propen-Selektivität lag auch über den gesamten zweiten Zyklus bei 90 %.
 35 Insgesamt konnte der Katalysator B achtundvierzigmal regeneriert werden, bevor die Anfangsaktivität das Niveau von mindestens 99 % der Anfangsaktivität des Frischkatalysators nicht mehr erreichte: d.h. die Standzeit betrug $48 \times 15 = 720$ Tage.

Beispiel 2b: Ethenolyse von 2-Penten an Katalysator B

40 [0031] 2-Penten wurde bei einer Temperatur von 40°C und einem Druck von 40 bar unter Zudosierung von Ethen im Molverhältnis C5/C2 von 1:1 bei einer Katalysatorbelastung von 1000 g/l x h kontinuierlich über einen mit Katalysator B bestückten Rohrreaktor geleitet. Der Katalysator wurde vor Gebrauch in situ durch Kalzinierung bei einer Temperatur von 550 °C aktiviert. Der Reaktorausstrag wurde gaschromatographisch online untersucht. Der Umsatz bezüglich 2-Pen-
 45 ten lag anfangs bei 87 % und fiel innerhalb von 14 Tagen auf 44 %, d.h. die Zykluszeit betrug 14 Tage. Die Propen-Selektivität lag über die gesamte Zyklusdauer bei 97 %. Der Katalysator wurde nach Beendigung des Zyklus durch Kalzinierung im Luftstrom bei 550°C und anschließendes Abkühlen unter Argon regeneriert. Zu Beginn des zweiten Zyklus lag der Umsatz bezüglich 2-Penten wieder bei 87 %, d.h. das Aktivitätsniveau des Frischkatalysators zu Beginn des ersten Zyklus wurde zu 100% wieder erreicht; die Propen-Selektivität lag auch über den gesamten zweiten Zyklus bei
 50 97 %. Insgesamt konnte der Katalysator B sechsendvierzigmal regeneriert werden, bevor die Anfangsaktivität das Niveau von mindestens 99 % der Anfangsaktivität des Frischkatalysators nicht mehr erreichte; d.h. die Standzeit betrug $46 \times 15 = 690$ Tage.

Beispiel 3a (Vergleichsbeispiel):

Metathese eines n-Buten-Gemisches an Katalysator C (Vergleichskatalysator)

55 [0032] Raffinat II (40 % 1-Buten, 45 % cis/trans-2-Buten) wurde bei einer Reaktionstemperatur von 60°C, einem

Druck von 10 bar und einer Katalysatorbelastung von 1000 g/l*h kontinuierlich über einen mit Katalysator C bestückten Rohrreaktor geleitet. Der Katalysator wurde vor Gebrauch in situ durch Kalzinierung bei einer Temperatur von 550 °C aktiviert. Der Reaktionsaustrag wurde gaschromatographisch online analysiert. Der Umsatz bezüglich 1-Buten lag anfangs bei 78 % und fiel innerhalb von 9 Tagen auf 39 %, d.h. die Zykluszeit betrug nur 9 Tage. Die Propen-Selektivität lag über die gesamte Zyklusdauer bei 86 %. Der Katalysator wurde nach Beendigung des Zyklus durch Kalzinierung im Luftstrom bei 550°C und anschließendes Abkühlen unter Argon regeneriert. Zu Beginn des zweiten Zyklus lag der Umsatz bezüglich 1-Buten wieder bei 78 %, d.h. das Aktivitätsniveau des Frischkatalysators zu Beginn des ersten Zyklus wurde zu 100 % wieder erreicht; die Propen-Selektivität lag auch über den gesamten zweiten Zyklus bei 86 %. Insgesamt konnte der Katalysator C vierunddreißigmal regeneriert werden, bevor die Anfangsaktivität das Niveau von mindestens 99 % der Anfangsaktivität des Frischkatalysators nicht mehr erreichte: die Standzeit betrug somit nur 34 x 9 = 306 Tage.

Beispiel 3b (Vergleichsbeispiel):

Ethenolyse von 2-Penten an Katalysator C (Vergleichskatalysator)

[0033] 2-Penten wurde bei einer Temperatur von 40°C und einem Druck von 40 bar unter Zudosierung von Ethen im Molverhältnis C5/C2 von 1:1 bei einer Katalysatorbelastung von 1000 g/l x h kontinuierlich über einen mit Katalysator C bestückten Rohrreaktor geleitet. Der Katalysator wurde vor Gebrauch in situ durch Kalzinierung bei einer Temperatur von 550 °C aktiviert. Der Reaktorausstrag wurde gaschromatographisch online untersucht. Der Umsatz bezüglich 2-Penten lag anfangs bei 80 % und fiel innerhalb von 8 Tagen auf 40 %, d.h. die Zykluszeit betrug nur 8 Tage. Die Propen-Selektivität lag über die gesamte Zyklusdauer bei 95 %. Der Katalysator wurde nach Beendigung des Zyklus durch Kalzinierung im Luftstrom bei 550°C und anschließendes Abkühlen unter Argon regeneriert. Zu Beginn des zweiten Zyklus lag der Umsatz bezüglich 2-Penten wieder bei 80 %, d.h. das Aktivitätsniveau des Frischkatalysators zu Beginn des ersten Zyklus wurde zu 100 % wieder erreicht; die Propen-Selektivität lag auch über den gesamten zweiten Zyklus bei 95 %. Insgesamt konnte der Katalysator C zweiunddreißigmal regeneriert werden, bevor die Anfangsaktivität das Niveau von mindestens 99 % der Anfangsaktivität des Frischkatalysators nicht mehr erreichte; d.h. die Standzeit betrug nur 32 x 8 = 256 Tage.

Patentansprüche

1. Katalysator, enthaltend Re_2O_7 auf einem anorganischen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß die Re_2O_7 -Komponente in Form von Re_2O_7 -Partikeln mit einem Durchmesser < 1 nm auf dem Träger vorliegt, die Rheniumoberfläche, bestimmt mittels N_2O -Puls-Chemisorption, mindestens 0,4 m^2/g beträgt und die Re_2O_7 -Komponente über den Träger in Form einer äußeren Schale mit einer Dicke von maximal 1,5 nm verteilt ist.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Re_2O_7 -Komponente in Form von Re_2O_7 -Partikeln mit einem Durchmesser < 0,7 nm auf dem Träger vorliegt, die Rheniumoberfläche, bestimmt mittels N_2O -Puls-Chemisorption, mindestens 0,5 m^2/g beträgt und die Re_2O_7 -Komponente über den Träger in Form einer äußeren Schale mit einer Dicke von maximal 1,0 nm verteilt ist.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger ausgewählt ist aus Aktivkohlen, Siliziumcarbid, Aluminiumoxiden, Siliziumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Zinkoxid, Magnesiumoxid und Gemischen davon.
4. Katalysator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger γ -Aluminiumoxid ist.
5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Re_2O_7 -Gehalt, bezogen auf den Katalysator, 9 bis 11 Gew. - % beträgt.
6. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 durch Porentränkung eines Trägers mit einer rheniumhaltigen Tränklösung und Trocknung bei 80°C bis 170°C über 1 bis 48 h, dadurch gekennzeichnet, daß ausschließlich die Tränklösung vor der Tränkung auf eine Temperatur von 40 bis 80°C erwärmt wird und man die Tränklösung nach der Tränkung noch 1 bis 30 Minuten auf den Träger einwirken läßt.
7. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger in einer drehbaren Tränktrommel vorgelegt wird, die mit 2 bis 100 Umdrehungen pro Minute gedreht wird, mit einer rheniumhaltigen Tränklösung besprüht wird, wobei die Lösungsmenge dem Porenvolumen des vorgeleg-

ten Trägers entspricht, die Lösungsmenge innerhalb von 1 bis 120 Minuten aufgesprüht wird, und man die Tränklösung nach der Tränkung noch 1 bis 30 Minuten auf den Träger einwirken läßt, und der imprägnierte Träger bei 80°C bis 170°C über 1 bis 48 h getrocknet wird.

- 5 8. Verwendung von Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Metathesekatalysatoren.
9. Verwendung der Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Propen durch Metathese von C₄-Olefinen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 982 070 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
26.07.2000 Patentblatt 2000/30

(51) Int. Cl.⁷: **B01J 23/36**, B01J 37/02,
C08G 61/08

(43) Veröffentlichungstag A2:
01.03.2000 Patentblatt 2000/09

(21) Anmeldenummer: 99115168.9

(22) Anmeldetag: 13.08.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 17.08.1998 DE 19837203

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Schwab, Peter, Dr.
67098 Bad Dürkheim (DE)

• Breitscheidel, Boris, Dr.
67117 Limburgerhof (DE)
• Schulz, Ralf, Dr.
67346 Speyer (DE)
• Schulz, Michael, Dr.
67067 Ludwigshafen (DE)
• Müller, Ulrich, Dr.
67435 Neustadt (DE)

(74) Vertreter:
Isenbruck, Günter, Dr. et al
Patent- und Rechtsanwälte,
Bardehle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-
Isenbruck
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)

(54) **Rhenium-enthaltender Metathesekatalysator, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung**

(57) Der Katalysator enthält Re_2O_7 auf einem anorganischen Träger, wobei die Re_2O_7 -Komponente in Form von Re_2O_7 -Partikeln mit einem Durchmesser < 1 nm auf dem Träger vorliegt, die Rheniumoberfläche, bestimmt mittels N_2O -Puls-Chemisorption, mindestens $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt und die Re_2O_7 -Komponente über den Träger in Form einer äußeren Schale mit einer Dicke von maximal 1,5 nm verteilt ist.

EP 0 982 070 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 5168

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
D, A	US 4 795 734 A (CHAUVIN YVES ET AL) 3. Januar 1989 (1989-01-03) ---	
A	EP 0 438 134 A (NESTE OY) 24. Juli 1991 (1991-07-24) ---	
A	US 5 143 885 A (JAEGER HANS-GERD ET AL) 1. September 1992 (1992-09-01) ---	
A	US 4 659 686 A (GRIFFITHS BONNIE W ET AL) 21. April 1987 (1987-04-21) -----	
		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
		B01J23/36 B01J37/02 C08G61/08
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
		B01J C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort MÜNCHEN	Abschlußdatum der Recherche 30. Mai 2000	Prüfer Schwaller, J-M
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>		

EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 5168

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-05-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4795734 A	03-01-1989	FR 2606669 A	20-05-1988
		CA 1306238 A	11-08-1992
		DE 3770918 D	25-07-1991
		EP 0268525 A	25-05-1988
		JP 2055276 C	23-05-1996
		JP 7073675 B	09-08-1995
		JP 63137751 A	09-06-1988
		KR 9302226 B	27-03-1993
EP 0438134 A	24-07-1991	FI 900254 A	17-07-1991
		JP 4219139 A	10-08-1992
		US 5183796 A	02-02-1993
US 5143885 A	01-09-1992	DE 4006540 A	05-09-1991
		AT 96341 T	15-11-1993
		DE 59003253 D	02-12-1993
		EP 0444264 A	04-09-1991
		ES 2059971 T	16-11-1994
		JP 4219138 A	10-08-1992
		US 5183791 A	02-02-1993
US 4659686 A	21-04-1987	KEINE	

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82